

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03103854 A**

(43) Date of publication of application: **30.04.91**

(51) Int. Cl. **G03F 7/039**  
**G03F 7/075**  
**H01L 21/027**

(21) Application number: **02238858**

(22) Date of filing: **07.09.90**

(30) Priority: **09.09.89 DE 89 3930086**

(71) Applicant: **HOECHST AG**

(72) Inventor: **PAWLOWSKI GEORG**  
**MERREM HANS-JOACHIM**  
**LINGNAU JUERGEN**  
**DAMMEL RALPH**  
**ROESCHERT HORST**

(54) **IRRADIATION SENSITIVE MIXTURE FOR  
POSITIVE PROCESSING AND IRRADIATION  
SENSITIVE COPYING MATERIAL  
MANUFACTURED FROM THE SAME**

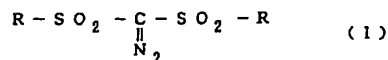
stability and to produce no corrosive photochemical  
reaction product.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To stabilize a compound capable of forming an acid by photochemical decomposition on a substrate and to eliminate corrosive action as a photochemical product by incorporating the compound to be allowed to form an acid by irradiation, a compound to be cleft by an acid, and a binder insoluble in water but soluble in an aqueous solution of alkali as specified constituents.

CONSTITUTION: This radiation sensitive mixture comprises the compound to be allowed to form a strong acid by irradiation with by active rays, the compound having a -C-O-C- or -C-O-Si-bond to be cleft by acid, and the binder insoluble in water but soluble in an aqueous solution of alkali. The compound to be allowed to form a strong acid by the irradiation is an  $\alpha$ -,  $\alpha$ -bis(sulfonyl)- diazomethane compound represented by formula I in which R is a desirable substituent, such as an alkyl or cycloalkyl or aryl group, thus permitting the obtained mixture to be high in sensitivity in a wide spectral region and heat



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-103854

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月30日

G 03 F 7/039  
7/075

5 1 1

7124-2H  
7124-2H  
2104-5F

H 01 L 21/30

3 0 1 R※

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全 14 頁)

⑮ 発明の名称 陽画処理照射感応性混合物およびそれから製造した照射感応性複写材料

⑯ 特 願 平2-238858

⑰ 出 願 平2(1990)9月7日

優先権主張 ⑱ 1989年9月9日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3930086.2

㉑ 発 明 者 ゲオルク、パウロウス ドイツ連邦共和国ウイースバーデン、フリッツ・カレシキ  
キー ユトラーセ、34

㉒ 発 明 者 ハンス・ヨアヒム、メ ドイツ連邦共和国 ジーハイム・ユーゲンハイム、ドナー  
レム スベルクシュトラーセ、6

㉓ 出 願 人 ヘキスト、アクチエン ドイツ連邦共和国フランクフルト、アム、マイン、80  
ゲゼルシャフト

㉔ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

陽画処理照射感応性混合物およびそれから  
製造した照射感応性複写材料

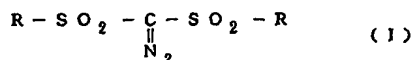
2. 特許請求の範囲

1. 必須成分として、

(a) 照射により酸を形成する化合物、

(b) 少なくとも一つの、酸による開裂し得る  
C-O-C-またはC-O-Si-結合を有する  
化合物、

(c) 水に不溶であるが、アルカリ水溶液には  
可溶、もしくは少なくとも膨潤し得る結合剤  
を含む混合物であって、前記化合物(a)が、下  
記一般式(I)の $\alpha$ 、 $\alpha$ -ビス(スルホニル)ジ  
アゾメタンであり、



ここで、

Rは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール  
基またはヘテロアリール基であることを特徴とす  
る、陽画処理照射感応性混合物。

2. 式(I)の化合物の基Rが、所望により  
置換されたアルキル基またはシクロアルキル基、  
所望により置換されたアリール基またはヘテロア  
リール基であることを特徴とする、請求項1に記  
載する陽画処理照射感応性混合物。

3. 式(I)の化合物の基Rが、所望により  
置換された、1~6個の炭素原子を有するアルキ  
ル基、または所望により置換されたアリール基で  
あることを特徴とする、請求項1または2に記載  
する陽画処理照射感応性混合物。

4. 式(I)の化合物の基Rが、所望により  
置換されたアリール基であることを特徴とする、  
請求項1~3のいずれか1項に記載する陽画処理  
照射感応性混合物。

5. 芳香族基の置換基を、アルキル、アルコ  
キシ、アルコキシアルキル、ニトロ、カルボニル、

およびアミド基またはハロゲン原子からなるグループから選択することを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載する陽面処理照射感応性混合物。

6. 照射として190～450nmの波長を有するUV光線を使用することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載する陽面処理照射感応性混合物。

7. 照射として200～400nmの波長を有するUV光線を使用することを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載する陽面処理照射感応性混合物。

8. 式(1)の酸を形成する化合物の濃度が0.5～25重量%であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載する陽面処理照射感応性混合物。

9. 結合剤が、照射の波長領域において、 $< 0.5 \mu\text{m}^{-1}$ の吸光度を有することを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載する陽面処理照射感応性混合物。

— 3 —

15. 本質的に、支持体および照射感応性層からなり、その層が請求項1～14のいずれか1項に記載する照射硬化性混合物からなることを特徴とする、陽面処理照射感応性複写材料。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (技術分野)

本発明は、必須成分として、

- a) 照射により強酸を形成する化合物、
- b) 少なくとも一つの、酸により開裂し得るC—O—C—またはC—O—Si—結合を有する化合物、
- c) 水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶、もしくは少なくとも膨潤し得る結合剤を含む、陽面処理照射感応性混合物に関する。

さらに、本発明は、それから調製した、感光性樹脂、電子部品、印刷版の製作、または化学的腐食加工に適した照射感応性複写材料に関する。

#### (発明の背景)

UV平版印刷では、分解性の限界は、使用する

10. 結合剤として30重量%までの、特に20重量%までのノボラック樹脂を含むことを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載する陽面処理照射感応性混合物。

11. 結合剤がフェノール性水酸基を含むことを特徴とする、請求項9または10に記載する陽面処理照射感応性混合物。

12. 結合剤が、照射感応性混合物中に、60～96重量%、特に70～94重量%の濃度で含まれることを特徴とする、請求項9～11のいずれか1項に記載する陽面処理照射感応性混合物。

13. 結合剤が、240nm上で、 $< 0.3 \mu\text{m}^{-1}$ の吸光度を有することを特徴とする、請求項9～12のいずれか1項に記載する陽面処理照射感応性混合物。

14. 式(1)の化合物が、248nmで、そのすべてのレジスト成分の中で最も高い分子吸光度を有することを特徴とする、請求項1に記載する陽面処理照射感応性混合物。

— 4 —

照射の波長により左右される。したがって、構造寸法の連続縮小、例えばチップ製造においては、ミクロン単位以下の区域における改良された平版印刷技術が必要である。例えば、高エネルギーUV光線または電子線およびX-線などが、その短波長の故に使用される。しかし、平版印刷技術の改良は、特に、照射感応性混合物に課せられる必要条件の改良を意味する。これらの必要条件の概要は、例えば、「有機レジスト材料・理論と化学」と題するC.G.ウィルソンの論文(マイクロ平版印刷概論、理論、材料および処理、L.P.トムブソン、C.G.ウィルソン、M.J.ポウデン、ACS Symp. Ser., 219, 87(1983)、米国化学協会、ワシントン)に記載されている。したがって、好ましくは広いスペクトル領域で感応性があり、そのために従来のUV平版印刷または、感度を失うことなく、中UVまたは深UV、電子線またはX-線平版印刷にも使用できる照射感応性混合物が強く要求されている。

上記の組成の混合物は、本質的に公知であり、

— 5 —

— 6 —

例えばDE-A 2,806,248(-US-A 3,779,778)、  
2,610,842(-US-A 4,101,328)、2,718,254(-US-A  
4,247,611)、2,718,259(-US-A 4,189,323)、  
2,928,886(-US-A 4,311,782)、3,151,078(-US-A  
4,506,006)、3,544,165(-US-A 4,788,577)、  
3,601,264、3,730,783、3,730,785および  
3,730,787、EP-A 0,008,626(-US-A 4,260,247)、  
0,006,627(-US-A 4,248,957)、0,042,562(-US-A  
4,508,003)、0,202,186および0,302,359および  
US-A 4,491,628および4,603,101に記載されてい  
る。

上記の物質を照射すると、化合物(a)の光分  
解により酸が形成され、この酸が化合物(b)の  
C-O-CまたはC-O-Si-結合を開裂さ  
せ、感光性層の照射された区域が水性アルカリ現  
像剤に可溶になる。

光分解性酸供与体として特徴付けられる化合物  
(a)としては、特に、非求核性酸、例えば  
H S b F<sub>6</sub>、H A s F<sub>6</sub>、またはH P F<sub>6</sub>〔J.V.  
Crivello, Polym. Eng. Sci., 23, 958(1983)〕のジア

ゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩お  
よびイオドニウム塩などのオニウム塩、ハロゲン  
化合物〔EP-A 0,282,972、DE-A 1,572,089(-GB-A  
1,163,824)、DE-A 1,817,540(-US-A 3,615,455)、  
DE-A 1,949,010(-US-A 3,686,084)、  
DE-A 2,317,846(-GB-A 1,881,471および  
1,881,472)、US-A 3,912,808〕、特にトリクロロ  
メチルトリアジン誘導体〔DE-A 1,288,414(-GB-A  
1,234,648)、2,243,621(-GB-A 1,388,492)、  
2,806,248、2,718,259、3,883,450(-ZA84/7165)  
および3,337,024(-US-A 4,619,988 および  
4,696,888)およびUS-A 3,515,552、3,586,489お  
よび3,615,830)またはトリクロロメチルオキサ  
ジアゾール誘導体〔DE-A 2,851,472(-US-A  
4,212,970および4,232,106)、DE-A 2,949,898  
(-US-A 4,279,982)、3,021,590(-US-A  
4,371,607)、3,021,599(-US-A 4,371,606)および  
DE-A 3,333,450)、o-キノンジアジドスルホク  
ロリドまたは有機金属/有機ハロゲンの組み合わ  
せがこれまで推奨されている。

- 7 -

しかし、その様な光分解性酸供与体の使用には  
特定の欠点が増え、各種の応用分野における使  
用の可能性が著しく制限される。例えば、オニウ  
ム塩の多くは毒性である。それらの溶解性は多く  
の溶剤において不十分であり、レジスト塗装溶剤  
の選択が制限される。さらに、オニウム塩を使用  
すると、好ましくない異原子が導入され、特にマ  
イクロ平版印刷において処理上の問題が起こる。  
その上、オニウム塩は、光分解の際に非常に強い  
腐食作用を持つブレンステッド酸を形成するので、  
これらのオニウム塩を含む照射感光性混合物を感  
受性の高い基材に使用するのは好ましくない。ハ  
ロゲン化合物およびキノンジアジドスルホニル  
クロリドも、強い腐食作用を有するハロゲン化水素  
酸を形成する。その上、特定の基材上では、その  
様な化合物の貯蔵寿命は非常に短い。この寿命は、  
DE-A 3,621,376(-US-A 4,840,867)の開示により、  
過去において、基材と(a)の種類の化合物を含  
む照射感光性層との間に中間層を導入することに  
よって改良されているが、このために好ましく

- 8 -

ない欠点が増え、処理の再現性が低下している。  
それに加えて、(b)の種類の化合物は、感光性  
層中で良好な移動度を有する上記の種類の酸によ  
ってのみ開裂し得るという見方もあった。

しかし、P.M.Houlihanら、SPIE 920,87(1988)  
の研究により、上記の酸供与体に加えて、露光す  
ることにより移動度の低いスルホン酸を形成する  
ニトロベンジルトシレートと、特定の酸-レイビ  
ルレジスト配合に使用できることが分かっている。  
しかし、その様な場合に達成される感度、および  
感光性樹脂の熱安定性は不十分である。

上記の欠点のために、光分解的に作用し、照射  
感光性混合物の成分として上記の欠点を持たず、  
そのため、短い露光時間でも、(b)の種類の化  
合物をその開裂生成物に転換するだけの十分な反  
応性および酸強度を持つ、他の酸供与体が必要と  
されている。

〔発明の開示〕

したがって、本発明の目的は、酸を形成する化  
合物と、酸により開裂し得る化合物との組み合わ

- 9 -

-539-

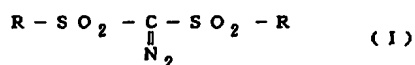
- 10 -

せからなる混合物において、光分解的に酸を形成する化合物(a)が公知のすべての基材上でできるだけ安定であり、光反応生成物として腐食作用の無い酸を発生する、照射感応性混合物を提案することである。

本発明により、必須成分として、

- a) 活性線照射により強酸を形成する化合物、
- b) 少なくとも一つの、酸により開裂し得る  
 $C-O-C$ または $C-O-Si$ 結合を有する化合物、
- c) 水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶、もしくは少なくとも膨潤し得る粘剤を含む照射感応性混合物を提案する。

本発明に係わる混合物では、照射により強酸を形成する化合物(a)は、一般式(I)の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(スルホニル)-ジアゾメタンであり、



ここで、

- 11 -

またはウンデシル基、およびそれらの位置異性体、ベンゼンおよびナフタレンなどのアリール、異原子としてO、NまたはSを含むヘテロ芳香族化合物、およびそれらの一つ以上の水素が、例えばアルキル、アルコキシ、アルコシアルキル、アリール、アリールオキシ、アリールアルコキシ、ハロ、シアノ、ニトロ、カルボニル、カルボキシル、アミドまたは類似の基で置換した誘導体がある。特に好ましい置換基は、アルキル、アルコキシ、アルコシアルキル、カルボニル、アミド、ニトロ基、またはハロゲンであり、アルキルまたはアルコキシ基は、特に1~4個の炭素原子を含む。芳香族基の多置換がある場合、好適な置換基は主としてアルキルまたはハロゲンである。特に、これらは二置換した基Rである。しかし、フッ素が基Rの置換基である場合、3個以上のフッ素原子が基Rの置換基になることもあるが、これは好ましくない。Rがヘテロアリールである場合、Rが二核基であっても、ほとんど常に一つの異原子を含む。異原子としてNを選ぶ場合、ほとんど常に、

- 13 -

Rは、所望により置換したアルキル、シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリール基である。

本発明により、さらに、支持体上の照射感応性層として上記の混合物を含む、照射感応性複写材料をも提案する。

本発明に係わる照射感応性混合物は、広いスペクトル領域にわたって感度が高いのが特徴である。この混合物は、熱安定性が高く、構造的な精密さを持つ原画の最も細かい構造も再現できる。露光により、腐食性の光分解生成物は全く形成されないもので、感受性の高い基材にも使用できる。

照射感応性混合物の調製には、Rが、所望により置換したアルキルまたはシクロアルキル基、所望により置換したアリール基または所望により置換したヘテロアリール基である、一般式(I)の化合物を使用することができる。

一般式(I)の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(スルホニル)-ジアゾメタンにおける好適な置換基Rの例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ノニル、デシル

- 12 -

核一個当たり2個含まれる。

基としてR=アルキルを含む一般式(I)の化合物の中で、1~6個の炭素原子を持つ化合物が好ましく、基としてR=アリールを含むものの中では、Rが単核または二核芳香族基である化合物が好ましい。

最も好ましい一般式(I)の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(スルホニル)-ジアゾメタンの例を以下に示す。

ビス(メチルスルホニル)ジアゾメタン  
 ビス(エチルスルホニル)ジアゾメタン  
 ビス(プロピルスルホニル)ジアゾメタン  
 ビス(1-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン  
 ビス(2-メチルプロピルスルホニル)ジアゾメタン  
 ビス(ブチルスルホニル)ジアゾメタン  
 ビス(1-メチルブチルスルホニル)ジアゾメタン  
 ビス(2-メチルブチルスルホニル)ジアゾメタン

- 14 -

ビス (3-メチルブチルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (アリルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (ヘプチルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (オクチルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (ノニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (デシルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (ドデシルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (トリフルオロメチルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (ヘキサデシルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2-オキサベンチルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (ベンジルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2-クロロベンジルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (4-クロロベンジルスルホニル) ジアゾメタン

- 15 -

ビス (3-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (4-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2, 5-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2, 6-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (3, 4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2-ブロモフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (3-ブロモフェニルスルホニル) ジアゾメタン

- 17 -

ビス (4-メトキシスルホニル) ジアゾメタン

ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2-メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (3-メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (4-メチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (4-エチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2, 5-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (3, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (4-t-ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2-メトキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン

- 16 -

ビス (4-ブロモフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (4-フルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2, 4-ジフルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (ペンタフルオロフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (4-ニトロフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (4-アセトアミドフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (4-アセトオキシフェニルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2-ナフタリンスルホニル) ジアゾメタン

ビス (フルフリルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (イミダゾリルスルホニル) ジアゾメタン

ビス (2-メチルイミダゾリルスルホニル) ジアゾメタン

- 18 -

ビス(ベンズイミダゾール-2-スルホニル)  
ジアゾメタン

ビス(ベンゾオキサゾール-2-スルホニル)  
ジアゾメタン

ビス(ベンゾチアゾール-2-スルホニル) ジ  
アゾメタン

上記の化合物は、220~270nmの領域に吸  
収極大があるので、高エネルギーUV照射に特に  
適している。

上記の、Rが置換したアリール基である一般式  
(1)の化合物の中で、下記の化合物が特に適し  
ている。

ビス(2-メチルフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン

ビス(3-メチルフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン

ビス(4-メチルフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン

ビス(4-エチルフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン

ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン

ビス(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン

ビス(4-1-ブチルフェニルスルホニル) ジ  
アゾメタン

ビス(4-メトキシフェニルスルホニル) ジア  
ゾメタン

ビス(2-クロロフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン

ビス(3-クロロフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン

ビス(4-クロロフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン

ビス(2,5-ジクロロフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン

ビス(2,6-ジクロロフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン

ビス(3,4-ジクロロフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン

- 19 -

ビス(3-ブロモフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン

ビス(4-ブロモフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン

ビス(4-フルオロフェニルスルホニル) ジア  
ゾメタン

ビス(2,4-ジフルオロフェニルスルホニル)  
ジアゾメタン

ビス(4-ニトロフェニルスルホニル) ジアゾ  
メタン

ビス(4-アセトキシフェニルスルホニル) ジ  
アゾメタン

これらの化合物は、一方で高い光分解反応性を  
有し、他方、十分な熱安定性を備えているので、  
特に好ましい。

本発明により使用する $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(アリール  
スルホニル)-ジアゾメタン誘導体の調製はそれ  
自体公知である。これらの誘導体の調製方法は、  
例えばP.クラークスら、Chem. Ber., 97, 795(1964)  
により記載されている。

- 21 -

- 20 -

さらに、これらの誘導体の陽画処理材料、特に  
印刷版用の溶剤防止剤としての使用は、過去に、  
A.ブートら、J. Photogr. Sci., 19, 88(1971)により  
調査されているが、感光性樹脂配合におけるそれ  
らの実用性は、感光性が不十分なために認められ  
ていない。

したがって、本発明により使用する一般式(1)  
の化合物が、それらの光分解の際に、適切な量の  
十分に強い酸を形成し、本発明に係わる高感光性  
の、陽画処理照射感応性混合物を調製できること  
は特に驚くべきことであった。形成される酸の程  
度および性質に関する正確な見解はないが、光分  
解の結果、スルホン酸およびスルフィン酸が生じ、  
これらは(b)の型の化合物の不安定な結合を開  
裂する能力があると考えられる。

これまで使用されてきた光分解により形成され  
る酸、例えば塩酸と比較して、これらの酸は、そ  
の分子量が高いために、本発明に係わる照射感応  
性混合物における拡散傾向または移動度ははるか  
に低く、その結果、一方で驚くべきことに最も高

- 22 -

度の要件を満たす画像識別性が達成され、他方、尚驚くべきことは、同等の感度において、照射感応性混合物のコントラスト、およびその結果分解能力がさらに増加したことである。その上、一般式(1)の $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(スルホニル)ジアゾメタンは、高エネルギー短波照射によっても活性化され、その結果、例えば、高エネルギーUV2照射(248nm)用の高感度感光性樹脂を製造できることは驚くべきことであった。しかし、特に、従来の光学的平板印刷領域(436nm)でも十分なスペクトル感度が尚存在することは予期せぬことであった。

これに関して、活性線照射とは、少なくとも短波長可視光線のエネルギーと同等のエネルギーを有するすべての照射を意味するものとする。これに関して、特に、190~450nm、好ましくは200~400nm、特に好ましくは200~300nmの領域のUV照射を使用するが、電子線およびX-線照射も好適である。

本発明により使用する、その内の幾つかは新奇

- 23 -

この混合物を冷却し、水の中に注ぎ込む。これによって、16重量部のビス(4-*t*-ブチルフェニルスルホニル)メタンが得られる。エタノールから再結晶させ、融点150~152℃の生成物が得られる。

10重量部の上で得られた生成物を、4.8重量部のトシルアジドと共に、90重量部のアセトニトリルに溶解し、0℃に冷却する。この混合物に、温度が10℃未満に維持される様にして、2.5重量部のトリエチルアミンを滴下して加える。室温でこの混合物を4時間攪拌し続け、次いで混合物から溶剤を除去する。残留物を塩化メチレンに採り、100重量部の5%濃度の水酸化ナトリウム水溶液で2回抽出し、中性になるまで洗浄し、乾燥する。溶剤を蒸発させた後、油状物質が残るが、これを、塩化メチレンを溶剤としてケイ酸を通して濾過する。溶剤の再蒸発により、分解温度153~155℃の固体が得られるが、これは分析により、純粋なビス(4-*t*-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンであることが確

である、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(アリールスルホニル)ジアゾメタンの調製を、好ましいビス(4-*t*-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンを例にとって説明する。

37.3重量部の4-*t*-ブチルチオフェノールを100重量部の水酸化ナトリウムに加え、室温で、透明な溶液になるまで攪拌する。このチオフェノールの溶液に18.2重量部のジクロロメタンを加える。この混合物を還流下で8時間加熱する。生じたホルムアルデヒドビス(4-*t*-ブチルフェニルメルカプタール)をエーテル中に採り、2×200mlの水で洗浄する。次いで、硫酸マグネシウムで除湿し、エーテルを蒸留分離する。36重量部の無色の油状物質が残る。

この油状物質20重量部を40mlの水酢酸に溶解し、これを、200重量部の水酢酸および60重量部の過酸化水素の、90℃に予め加熱した混合物の中に、温度が100℃未満に保たれる様な滴下率で、滴下して加える。当初の強い発熱反応が完了した後、さらに100℃に2時間加熱し、

- 24 -

認められる。

この化合物の分析値を以下に示す。

計算値: C 58.04%, H 6.03%,

N 6.45%, S 14.75%

実測値: C 57.9%, H 6.1%, N 6.5%,  
S 14.4%

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.4 ppm (s, 18H), 7.4~8.2 ppm (q, 8H)

$\lambda_{\text{max}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 238, 248 nm

上記の一般式(I)の、他の化合物も類似の方法で調製できる。

本発明に係わる照射感応性混合物に含まれる光分解性酸供与体は、単独でも、上記の種類の他の酸供与体と組み合わせても使用できる。しかし、他の酸供与体との組み合わせも可能であり、その目的には、特に、これと同時に提出した出願P 3930087.0に記載する $\alpha$ -スルホニル- $\alpha$ -カルボニルジアゾメタンが好適である。

さらに、本発明に係わる一般式(1)の酸供与

- 25 -

- 26 -



体は、非求核性酸、例えば  $\text{HSbF}_6$ 、 $\text{HAsF}_6$ 、または  $\text{HPF}_6$  (J.V.Crivello, Polym. Eng. Sci., 23, 958 (1983) のジアソニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩およびイオドニウム塩などのオニウム塩、ハロゲン化合物 (DE-A 1,572,089、1,817,540、1,949,010 および 2,317,846、EP-A 0,282,972、US-A 3,912,606)、特にトリクロロメチルトリアジン誘導体 (DE-A 1,298,414、2,248,621、2,306,248、2,718,259、3,338,450 および 3,937,024、US-A 3,515,552、3,536,489 および 3,615,630) またはトリクロロメチルオキサジアゾール誘導体 (DE-A 2,851,472、2,949,396、3,021,590、3,021,599 および 3,888,450 および EP-A 135,348) o-キノンジアジドスルホクロリドまたは有機金属/有機ハロゲン組み合わせと併用することができる。しかし、その様な併用は、前文で述べた欠点とその様な照射感応性混合物に再び生じるので、全体としては好ましくない。

本発明に係わる混合物中の、一般式 (I) の酸

- 27 -

して、0.1~100g/l の溶解性を有するモノアセタールまたはモノケタール、

h) 第三級アルコール系のエーテル、および  
i) 第三級アリル位またはベンジル位アルコールのカルボン酸エステルおよび炭酸エステル。

照射感応性混合物の成分として酸により開裂し得る種類 (a) の化合物は、DE-A 2,610,842 および 2,928,636 に記載されている。種類 (b) の化合物を含む混合物は、DE-C 2,306,248 および 2,718,254 に記載されている。種類 (c) の化合物は、EP-A 0,006,626 および 0,006,627 に記載されている。種類 (d) の化合物は、EP-A 0,202,196 に記載されており、種類 (e) として使用する化合物は、DE-A 3,544,165 および 3,601,264 に記載されている。種類 (f) の化合物は、DE-A 3,780,785 および 3,780,788 に記載されており、種類 (g) の化合物は、DE-A 3,780,783 に記載されている。種類 (h) の化合物は、例えば US-A 4,803,101 に記載されており、種類 (i) の化合物は、例えば US-A 4,491,628 お

- 29 -

供与体の含有量は、それぞれの場合に酸の総重量に対して、一般的に 0.5~25 重量%、好ましくは 1~10 重量% である。

本発明に係わる照射感応性混合物において、酸により開裂し得る物質として、特に下記の種類の化合物が効果的であることが分かっている。

- a) 少なくとも 1 つのオルトカルボン酸エステルおよび/またはカルボン酸アミドアセタール群を含み、その化合物が重合性を有することができ、上記の群が主鎖中の架橋要素として、または側方置換基として生じ得る様な化合物、
- b) 主鎖中に反復アセタールおよび/またはケタール群を含むオリゴマー性または重合体化合物、
- c) 少なくとも一つのエノールエーテルまたは N-アシルアミノカーボネート群を含む化合物、
- d)  $\beta$ -ケトエステルまたは  $\beta$ -ケトアミドの環状アセタールまたはケタール、
- e) シリルエーテル群を含む化合物、
- f) シリルエノールエーテル群を含む化合物、
- g) アルデヒドまたはケトン成分が、現像剤に対

- 28 -

および J.M.Prechet ら、J.Imaging Sci., 80, 59-64 (1988) にも記載されている。

上記の、酸で開裂し得る物質の混合物を使用することもできる。しかし、特に、酸により開裂し得る C-O-C-結合を有するものを含めて、上記の種類に初り当てられる、酸により開裂し得る物質が好ましい。特に好ましいのは種類 (a)、(b)、(g) および (i) に属する物質である。種類 (b) のの中では、重合性アセタールに特に注目しなければならない。種類 (g) の物質の中では、特に、アルデヒドまたはケトン成分が、150℃を超える、好ましくは 200℃を超える沸点を有する様な化合物に注目しなければならない。

本発明に係わる照射感応性混合物中の、酸により開裂し得る物質の含有量は、それぞれの場合酸の総重量に対して 1~50 重量%、好ましくは 5~25 重量% である。

本発明に係わる照射感応性混合物はさらに少なくとも一つの、水には不溶であるが、アルカリ水

- 30 -

溶液には可溶、もしくは少なくとも膨潤し得る、重合体結合剤を含む。この結合剤は、特に、本発明に係わる照射感応性混合物の成分を容易に溶解し、できるだけ低い固有吸収性、即ち高い透明度を、特に190～300nmの波長領域で有する。この結合剤は、原則的に光活性成分としてナフトキノンジアジドとの組み合わせで使用されているノボラック縮合樹脂系の結合剤を含まない。ノボラック縮合樹脂は、水性アルカリ現像剤に比較して、画像を露光した後、未露光区域の溶解性が低下するが、それらの固有吸収は、露光に必要な波長領域で高過ぎる。

しかし、上記のノボラック樹脂は、透明度の高い他の樹脂との混合物として使用でき、結合剤として適している。これに関して、混合比は、主としてノボラック樹脂と混合する結合剤の性質により左右される。特に、上記の波長領域における固有吸収の程度が重要な役割を果たすが、照射感応性混合物の他の成分との混合性も重要である。しかし、一般に、本発明に係わる照射感応性混合物は、

30重量%までの、特に20重量%までのノボラック縮合樹脂を含むことかできる。

好適な結合剤は、p-ヒドロキシスチレンおよびそのアルキル誘導体、例えば3-メチルヒドロキシスチレンの単独重合体または共重合体、および他のポリビニルフェノール、例えば3-ヒドロキシスチレンの単独重合体または共重合体、またはアクリル酸と、フェノール基を含む芳香族化合物とのエステルまたはアミドである。スチレン、メタクリル酸メタクリレート、アクリル酸メタクリレート等を共重合体中のモノマーとして使用できる。

ケイ素を含むビニルモノマー、例えばビニルトリメチルシランを使用して上記の種類の共重合体を調製すると、プラズマエッチングに対する耐性を高めた混合物が得られる。これらの結合剤の透明度は問題となる領域において一般に高いので、パターン形成を改善することができる。

マレインイミドの単独重合体または共重合体を使用しても同じ効果が得られる。これらの結合剤

- 31 -

も上記の波長領域で高い透明度を発揮する。スチレン、置換したスチレン、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルシリル化合物または(メタ)アクリル酸エステルもモノマーとして使用できる。

最後に、スチレンの共重合体を、水性アルカリ溶液における溶解性を増加させるモノマーと共に使用することも可能である。これらには、例えば無水マレイン酸、マレイン酸半エステル、等が含まれる。

これらの結合剤は、混合可能で、照射感応性混合物の光学的特性を損なわなければ、混合物中であってもよい。しかし、好ましいのは、上記の種類の一つを含む結合剤である。

結合剤の量は、一般的に、照射感応性混合物の総重量に対して、1～90重量%、特に5～90重量%、好ましくは50～90重量%である。

さらに、所望により、染料、顔料、湿潤剤およびレベリング剤の他に、ポリグリコール、セルロースエーテル、例えばエチルセルロースを本発明

- 32 -

に係わる照射感応性混合物に加えて、可撓性、密着性および光沢などの特殊な要件を改良することができる。

好ましくは、本発明に係わる照射感応性混合物は、例えばエチレングリコール、グリコールエーテル、グリコールモノメチルエーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、またはプロピレングリコールモノアルキルエーテル、特にプロピレングリコールメチルエーテル、脂肪族エステル(例えば酢酸エチル、酢酸ヒドロキシエチル、酢酸アルコキシエチル、酢酸n-ブチル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、特にプロピレングリコールメチルエーテルアセテートまたは酢酸アミル)、エーテル(例えばジオキサン)、ケトン(例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンおよびシクロヘキサノン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸アミド、N-メチルピロリドン、ブチロラクトン、テトラヒドロフランおよびこれ

- 33 -

-545-

- 34 -

らの混合物などの溶剤に溶解する。グリコールエーテル、脂肪族エステルおよびケトンが特に好ましい。

最終的には、溶剤の選択は、使用する塗装方法、望ましい層の厚さおよび乾燥条件によって決まる。また、溶剤は化学的に中性でなければならない、即ち溶剤は他の層成分と不可逆的に反応してはならない。

この照射感応性混合物の成分で調製した溶液は原則的に、5～60重量%、好ましくは50重量%までの固形分を含有する。

本発明により、さらに、本質的に基材およびそれに塗布した照射感応性混合物からなる照射感応性複写材料も特許請求する。

好適な基材としては、キャパシター、半導体、多層プリント回路または集積回路を構成または製造するあらゆる材料を使用できる。特に、熱的に酸化したケイ素材料および/または所望によりドーピングしてあってもよいアルミニウム被覆したケイ素材料、その他、例えば窒化ケイ素、ガリウ

ムヒ素、およびリン化インジウムなどの半導体技術で一般的な基材を挙げることができる。さらに、液晶表示装置製造で公知の基材、例えばガラスおよび酸化インジウムスズ、さらに金属板および金属ホイル（例えばアルミニウム、銅または亜鉛）、二重および三重金属ホイル、あるいは金属蒸着した非導電性シート、所望によりアルミニウム被覆した $SiO_2$ 材料、および紙などが好適である。これらの基材は、熱的前処理、表面粗粒化、初期エッチング、または試薬で処理して、望ましい特性の改良、例えば親水性の強化などを行なってもよい。

特別な実施形態では、照射感応性混合物は、レジスト内の、またはレジストと基材との間の密着性を改良するために、密着性促進剤を含むことができる。ケイ素または二酸化ケイ素の場合、3-アミノプロピルトリエトキシシランまたはヘキサメチルジシラザンなどのアミノシラン型の密着性促進剤がこの目的に適している。

凸版印刷、平版印刷およびスクリーン印刷用の

- 35 -

印刷版などの光学機械的複写層およびエンボスコピー製作するのに使用できる支持体の例としては、所望により陽極酸化、粗粒化、および/またはケイ酸塩処理したアルミニウム板、亜鉛板、および所望によりクロムめっきした銅板、およびプラスチックシートまたは紙がある。

本発明に係わる複写材料は、画像を映す様に露光する。活性線照射源は、ハロゲン化金属ランプ、カーボンアークランプ、キセノンランプおよび水銀蒸気ランプである。レーザー照射、電子線照射またはX-線などの高エネルギー照射で露光してもよい。しかし、特に好ましいのは、波長が190～260nmの光を照射できるランプ、即ち特にキセノンおよび/または水銀蒸気ランプである。さらに、レーザー光源、例えばエキシマレーザー、特にそれぞれ249または193nmで放射するKrFまたはArFレーザーも使用できる。照射源は、上記の波長領域で適切な放射を行なうものでなければならない。

層の厚さはその応用分野により異なり、0.1

- 36 -

～100μm、特に1～10μmの範囲にある。

本発明はさらに、照射感応性複写材料を製造する方法にも関する。照射感応性混合物は、吹き付け、流し塗り、ロール塗り、スピンコーティングおよび浸し塗りにより基材に塗布することができる。次いで、溶剤を蒸発により除去し、照射感応性層を基材に残す。溶剤除去は、所望により、その層を150℃までの温度に加熱して促進することができる。しかし、混合物を上記の方法により、先ず中間支持体に塗布し、そこから圧力および高温をかけて最終的な支持体材料に転写してもよい。中間支持体としては、基材としても使用するすべての材料を使用することができる。次いで、その層に画像を映す様に照射する。続いて、その層を現像剤溶液で処理し、材料の照射された区域を溶解つまり除去し、照射感応性層中に画像パターンを出現させる。

現像剤としては、例えばアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属、特にアンモニウムイオンのケイ酸塩、メタケイ酸塩、水酸化物、リン酸

- 37 -

-546-

- 38 -

水素塩またはリン酸二水素塩、炭酸塩または炭酸水素塩、あるいはアンモニア等を使用する。金属イオンを含まない現像剤は、US-A 4,729,941、EP-A 0,082,738、US-A 4,628,023、US-A 4,141,738、EP-A 0,087,282およびEP-A 0,029,758に記載されている。現像剤溶液中のこれらの物質の含有量は、現像剤溶液の重量に対して、一般的に0.1~15重量%、好ましくは0.5~5重量%である。金属イオンを含まない現像剤を特に使用する。所望により、露光区域を現像剤に溶解し易くするために、現像剤に少量の湿潤剤を加えることもできる。

現像したレジスト構造は、所望により後硬化させる。これは一般的に、ホットプレート上でレジスト構造を流動温度より下の温度まで加熱し、次いでその全面を、キセノン・水銀蒸気ランプ（200~250nmの範囲）のUV光線で露光することによって行なう。この後硬化により、レジスト構造が架橋し、一般的に200℃を超える温度まで流動抵抗を持つ様になる。この後処理は、

- 39 -

#### 実施例 1

下記の組成を持つ塗装溶液を調製した。

7.5重量部の、軟化点105~120℃のクレゾールホルムアルデヒドノボラック、

2.0重量部の、DE-A 3780787の調製実施例1に準じて調製したp-メトキシベンズアルデヒドビス（フェノキシエチル）・アセタール、および

0.7重量部の、ビス（4-クロロフェニルスルホニル）ジアゾメタンを

42重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解。

この溶液を、細孔径0.2μmのフィルターを通して濾過し、密着性促進剤（ヘキサメチルジシラザン）で処理したウエーハーに毎分3,000回転でスピン塗布した。ホットプレート上で、100℃で1分間乾燥した後、1.04μmの膜厚が得られた。

この複写材料を、原画の下で、キセノン・水銀蒸気ランプのUV照射により、124mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーを持つ365nmで露光した。

- 41 -

高エネルギーUV光線照射により、温度を上げずに行なうこともできる。

この照射感応性混合物は、好ましくは集積回路または個別の電子部品を製造するために、平版印刷工程に使用する。この混合物から調製した複写材料は、その後続く処理工程のためのマスクとして役立つ。

これらの工程には、支持体のエッチング、支持体内へのイオン移植、あるいは支持体上への金属または他の物質の堆積が含まれる。

下記の実施例は、本発明の一部に過ぎない。したがって、これらの実施例に限定するものではない。

実施例1~8により、本発明に係わる混合物の、非常に広範囲のエネルギー照射を使用するマイクロ平版印刷における複写材料に対する適性を確認する。比較例9および10により、先行技術に対する本発明に係わる混合物の優越性を確認する。実施例11および12は、この混合物の、プリント回路および平版印刷印刷版への有用性を示す。

- 40 -

この複写材料を、下記の組成の0.3N・アルカリ性現像剤で現像した。

5.3重量部の、メタケイ酸ナトリウム九水塩

3.4重量部の、リン酸三ナトリウム十二水塩

0.3重量部の、リン酸二水素ナトリウムおよび

91重量部の、完全軟水

60秒間の現像時間の後、急なレジスト縁部を持つ、<1μmの構造も正確に分解している。マスクの欠陥のない画像が得られた。走査電子顕微鏡を使ったレジストプロファイル縁部の検査により、これらの縁部は基材表面に対して、事実上直角であることが分かった。

#### 実施例 2

下記の組成を持つ塗装溶液を調製した。

7.5重量部の、平均分子量が32,000のステレン/p-ヒドロキシスチレン（20/80）の共重合体、

2.0重量部の、DE-A 3,780,787の調製実施例1に準じて調製した3,4-ジメトキシベンズア

- 42 -

ルデヒドビス（フェノキシエチル）・アセタール  
および

0.7重量部の、ビス（4・プロモフェニルス  
ルホニル）ジアゾメタンを

4.2重量部のプロピレングリコールモノメチル  
エーテルアセテートに溶解。

この溶液を、細孔径0.2 $\mu$ mのフィルターを  
通して濾過し、密着性促進剤（ヘキサメチルジシ  
ラザン）で処理したウエーハーに3,000回転  
でスピン塗布した。ホットプレート上で、100  
℃で1分間乾燥した後、1.18 $\mu$ mの膜厚が得  
られた。

この複写材料を、原画の下で、キセノン・水銀  
蒸気ランプのUV照射により、103 $\mu$ J/cm<sup>2</sup>のエ  
ネルギーを持つ260nmで露光し、実施例1に記  
載する現像剤で処理した。

60秒間の現像時間の後、縁部の安定性が高い、  
<1 $\mu$ mの構造も正確に分解している、マスクの  
欠陥のない画像が得られた。

- 43 -

4.2重量部のプロピレングリコールモノメチル  
エーテルアセテートに溶解。

この溶液を、細孔径0.2 $\mu$ mのフィルターを  
通して濾過し、密着性促進剤（ヘキサメチルジシ  
ラザン）で処理したウエーハーに3,500回転  
でスピン塗布した。ホットプレート上で、100  
℃で1分間乾燥した後、1.08 $\mu$ mの膜厚が得  
られた。

この複写材料を、原画の下で、キセノン・水銀  
蒸気ランプのUV照射により、88 $\mu$ J/cm<sup>2</sup>のエ  
ネルギーを持つ260nmで露光した。

この複写材料を、水酸化テトラメチルアンモニ  
ウムの0.02N・水溶液で現像したが、露光し  
た区域は60秒間以内に、残留物を全く残さずに  
除去された。

やはり、急なレジスト縁部を持つ、マスクの欠  
陥のない画像が得られた。未露光区域の除去は  
<20nmで、<1 $\mu$ mの構造も正確に分解してい  
る。

- 45 -

### 実施例3

実施例2により調製したウエーハーを原画の下  
で、92 $\mu$ J/cm<sup>2</sup>のエネルギー、248nmの波長を  
持つKrFエキシマレーザーのUV光線により照  
射した。現像後、ミクロン単位以下の構造まで再  
現された、原画の画像が得られた。

### 実施例4

436nmの波長を持つUV光線を使用して、実  
施例1の実験を繰り返した。急な縁部を持つ原画  
の画像を得るには、280 $\mu$ J/cm<sup>2</sup>の露光エネルギ  
ーを使用する必要がある。

### 実施例5

下記の組成を持つ塗装溶液を調製した。

7.5重量部の、軟化点が165~180℃の、  
スチレンおよびマレイミドの1:1共重合体、

2.0重量部の、DE-A 8,730,787の調製実施例  
1に準じて調製したベンズアルデヒドビス（フェ  
ノキシエチル）・アセタール、および

0.7重量部の、ビス（フェニルスルホニル）  
ジアゾメタンを

- 44 -

### 実施例6

下記の組成を持つ塗装溶液を調製した。

7.5重量部の、軟化点が165~180℃の、  
スチレンおよびマレイミドの1:1共重合体、

2.0重量部の、3,4-メチレンジオキシベン  
ゼンアルデヒドビス（フェノキシエチル）・アセ  
タールおよび

0.8重量部の、ビス（4-ブチルフェニルス  
ルホニル）ジアゾメタンを

4.2重量部のプロピレングリコールモノメチル  
エーテルアセテートに溶解。

この溶液を、細孔径0.2 $\mu$ mのフィルターを  
通して濾過し、密着性促進剤（ヘキサメチルジシ  
ラザン）で処理したウエーハーに3,500回転  
でスピン塗布した。ホットプレート上で、100  
℃で1分間乾燥した後、1.06 $\mu$ mの膜厚が得  
られた。

この複写材料を、原画の下で、キセノン・水銀  
蒸気ランプのUV照射により、92 $\mu$ J/cm<sup>2</sup>のエ  
ネルギーを持つ260nmで露光した。

- 46 -

この複写材料を、水酸化テトラメチルアンモニウムの0.02N・水溶液で現像したが、露光した区域は60秒間以内に、残留物を全く残さずに除去され、正確・詳細な原画の画像が得られた。画像の線部の急傾斜度は $85^\circ$ を超えていた。

#### 実施例7

下記の組成を持つ塗装溶液を調製した。

- 7.5重量部の、実施例2に記載する共重合体、
- 2.0重量部の、1モルの7,7-ビスヒドロキシメチル・ノナノールと1モルのオルトギ酸メチルを縮合させて調製したポリオルトエステル、
- 0.8重量部の、ビス(1-4ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンを
- 42重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解。

この溶液を、細孔径0.2 $\mu$ mのフィルターを通して濾過し、密着性促進剤(ヘキサメチルジシラザン)で処理したウエーハーに3,500回転でスピン塗布した。ホットプレート上で、100℃で1分間乾燥した後、0.98 $\mu$ mの層厚が得

られた。

この複写材料を、原画の下で、キセノン・水銀蒸気ランプのUV照射により、78mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーを持つ260nmで露光した。

この複写材料を、水酸化テトラメチルアンモニウムの0.27N・水溶液で現像したが、露光した区域は60秒間以内に、残留物を全く残さずに除去され、正確・詳細な原画の画像が得られた。0.7 $\mu$ mまでの線および間隔が、原画に忠実に再現された。

#### 実施例8

実施例7から得た複写材料を、シンクロトロン照射(BESSY、ベルリン、754MeV)で、金・ケイ素マスクで160mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で照射した。この実験配置はA.ホイベルガー、Microelectr. Eng., 3, 535(1985)に記載されている。実施例7に記載する現像剤および現像時間70秒間で現像後、 $<0.6\mu$ mの構造まで欠陥のない、マスクの画像が得られた。レジストの線部は、平らな基材表面に対して事実上垂直であった。

- 47 -

#### 実施例9および10(比較例)

実施例7のレジスト配合を、そこに使用する酸形成化合物を同量のトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロリン酸塩(実施例9)または2-ニトロベンジルトシレート(実施例10)で置き換える様に修正した。

波長260nm、エネルギー105または140mJ/cm<sup>2</sup>の照射で露光し、実施例1に記載する組成の現像剤で現像した後、得られた構造が示す画像の識別性は、実際の作業には適していなかった。

オニウム塩(実施例9)の使用により、いわゆる「レジストフット」を持つ構造が得られた、即ち露光区域で基材にレジストが付着したのに対し、トシルエステル(実施例10)を使用すると、表面の架橋(リップ)が見られ、むき出しになっている基材の区域に広がった。どちらの場合も満足なパターンは形成されなかった。

#### 実施例11

オフセット印刷版を製作するために、機械的に粗くし、前処理したアルミニウム板に下記の組成

- 48 -

の塗装溶液をスピンコーティングにより塗布した。

- 7.5重量部の、軟化点105~120℃のクレゾールホルムアルデヒドノボラック、
  - 2.3重量部の、1モルの2-エチルブチルアルデヒドおよび1モルのトリエチレングリコールから調製したポリアセタール、
  - 0.5重量部の、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、
  - 0.05重量部の、クリスタルバイオレットベースを
  - 90重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解。
- この層を乾燥した後(層重量約2.5g/cm<sup>2</sup>)、陽画試験原画の下で30秒間露光を行ない、次いで下記の組成の現像剤で現像した。
- 0.5重量部の、水酸化ナトリウム、
  - 0.8重量部の、メタケイ酸ナトリウム九水塩、
  - 1.0重量部の、2-n-ブトキシエタノールを、
  - 97.7重量部の、完全軟水

- 49 -

-549-

- 50 -

水洗後、1%濃度のリン酸で全体を拭い、この板を印刷に使用できる様にした。印刷機に取り付けた後、72,000部の、原画の完璧な印刷物が得られた。

#### 実施例 12

下記の組成物を調製して、腐食液および電気めっき陽極ドライレジストの溶液を作製した。

12.5重量部の、実施例 11に記載するノボラック、

10.0重量部の、ブチルアルデヒドとジエチレングリコールとの縮合により調製した、平均分子量が約1,400のオリゴマー性脂肪酸ポリアセタール、

0.5重量部の、ビス(4-メチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、

0.1重量部のクリスタルバイオレットを

25重量部のブタノンに溶解。

この目的には標準品である、25 $\mu$ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルムにこの溶液を塗布し、乾燥層の厚さを18 $\mu$ mにした。このドラ

イレジストフィルムの表面に、さらにポリエチレンテレフタレートフィルムを重ねた。カバーフィルムを剥離した後、圧力と熱をかけて、このドライフィルムを黄銅シート上に張り合せた。冷却し、一時的な支持体フィルムを剥離した後、このシートを原面を通して露光したが、この間に良好な画像コントラストが見える様になった。露光区域を実施例 11に記載する組成物の現像剤でスプレー現像した。次いで、このシートを市販の塩化鉄溶液で、滑らかな縁部が食刻されるまでエッチング処理した。得られた形状部品は、単一部品に分ける前に、さらに処理することができる。

出願人代理人 佐藤 一 雄

- 51 -

- 52 -

第1頁の続き

⑥Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

H 01 L 21/027

- |      |             |                                       |
|------|-------------|---------------------------------------|
| ⑫発明者 | ユルゲン、リングナウ  | ドイツ連邦共和国 マインツ-ラウベンハイム、カロリンガーシュトラッセ、10 |
| ⑫発明者 | ラルフ、ダメル     | ドイツ連邦共和国 クライン-ウインテルンハイム、イム、クベルボルン、16  |
| ⑫発明者 | ホルスト、レーシエルト | ドイツ連邦共和国ビーベルリート、ハウプトシュトラッセ、14         |